

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 42 (1951)

Heft: 5

Artikel: Zur gravimetrischen Bestimmung der Sterine in Eiernkonserven und Teigwaren

Autor: Hadorn, H. / Jungkuntz, R.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982467>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 21.12.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Zur gravimetrischen Bestimmung der Sterine in Eierkonserven und Teigwaren

Von *H. Hadorn* und *R. Jungkuntz*
(Laboratorium VSK, Basel)

Im schweiz. Lebensmittelbuch ¹⁾ wird für die Cholesterinbestimmung in Eierkonserven und eierhaltigen Lebensmitteln, wie Eierteigwaren, eine Methode angegeben, welche sich auf die klassische Digitoninmethode von *Windaus* ²⁾ stützt. Dabei wird unterschieden die Bestimmung des freien und diejenige des gesamten Cholesterins. In den tierischen Fetten liegt das Cholesterin im allgemeinen zum weitaus grössten Teil in freiem Zustande vor (im Eieröl z.B. zu ca. 90 %), während das Phytosterin von Pflanzenfetten in der Esterform vorherrscht. Allgemein dürfte es sich empfehlen, für die gravimetrische Methode die *Fettsäuren* zu benutzen, weil auf diese Weise das *Gesamtcholesterin* erfasst wird. Nach unserer Erfahrung erhält man nach der Vorschrift des Lebensmittelbuches nicht immer befriedigende Werte. In den meisten Fällen wird der Steringehalt zu hoch gefunden, wie bereits *Terrier* ³⁾ festgestellt hat. Zuverlässige Resultate findet man dagegen nach der kolorimetrischen Methode von *Riffart* und *Keller* ⁴⁾, welche besonders für Serienuntersuchungen geeignet ist und die sich auch zur Cholesterinbestimmung in diätetischen Nahrungsmitteln ⁵⁾ gut bewährt hat. Diese Methode erfasst sowohl die freien als auch die gebundenen Sterine.

Für Einzelanalysen wäre es jedoch hie und da erwünscht, auch eine einfache und zuverlässige gravimetrische Methode zur Hand zu haben. Aus diesem Grunde sollen die verschiedenen in der Literatur beschriebenen Methoden diskutiert und überprüft werden. Zum Schluss folgt eine von uns etwas modifizierte Vorschrift, welche zuverlässige Werte liefert, wie durch zahlreiche Beleganalysen gezeigt wird.

Diskussion der verschiedenen Vorschriften für die Digitoninfällung

Wie bereits erwähnt, liefert die Lebensmittelbuchmethode unzuverlässige, zu hohe Werte. *Terrier* (loc. cit.) fand bei Modellversuchen mit reinen Cholesterinlösungen Werte, welche bis 113 % der Einwaage betrogen. Bei eigenen Modellversuchen wurden ebenfalls zu hohe Werte gefunden, wie die nachstehenden Beispiele zeigen.

Einwaage Cholestrin mg	Gefunden mg	In % der Einwaage
18,3	19,5	106,5
15,0	15,9	106,1

Noch ungünstiger sind die Verhältnisse, wenn geringe Mengen Sterine neben Fett oder Fettsäuren bestimmt werden sollen. So fanden wir beispielsweise in

einem Spezial-Hartweizengriess nach der Lebensmittelbuchmethode 62 bzw. 82 mg⁰/₀ Sterine, während der wirkliche Gehalt nur 32 mg⁰/₀ betrug.

Terrier kommt auf Grund seiner Untersuchungen zum Schluss, dass überschüssiges Digitonin als Ursache für diese Unstimmigkeiten anzusehen sei. Dieses scheidet sich beim Eindampfen der Lösung gleichzeitig mit den Digitoniden aus und kann später beim Auswaschen nicht mehr in Lösung gebracht werden. Er schlägt daher vor, den Digitonin-Überschuss zu reduzieren und ihn möglichst gering zu halten.

In diesem Zusammenhang war es interessant, einmal an Hand der Literatur festzustellen, welche Digitoninmengen von den verschiedenen Autoren zur Fällung vorgeschrieben werden (Tabelle 1). Nach Lebensmittelbuch beansprucht 1 Teil Cholesterin theoretisch 3,13 Teile Digitonin.

Tabelle 1
Fällungsbedingungen nach verschiedenen Autoren

Autor	Angewandte Fettmenge	Cholesterin pro Bestimmung	Vorgeschriebene Digitoninmenge	Verhältnis Digitonin / Cholesterin
Lebensmittelbuch ¹⁾	g	mg	mg	
<i>Terrier</i> ³⁾	0,3	ca. 13,5	70	5,3
<i>Tillmans, Riffart und Kühn</i> ⁶⁾	0,3	ca. 13,5	60	4,5
<i>Tillmans, Riffart und Kühn</i> ⁶⁾	—	4,0	20	5,0
Internat. Fettkommission ⁷⁾	—	10,0	50	5,0
<i>Riffart und Keller</i> ⁸⁾	—	max. 2,0	20	10,0

Man sieht hieraus, dass in der Regel die 4—5fache, im letzten Fall sogar die 10fache Menge Digitonin der zu fällenden Sterinmenge angewendet werden soll.

Grün ⁹⁾ empfiehlt eine weitere Reinigung durch Lösen und Umfällen des abfiltrierten und ausgewaschenen Digitonid-Niederschlages. Dabei wird eventuell anhaftendes, ungelöstes, überschüssiges Digitonin entfernt. Der Niederschlag wird dabei in heissem absolutem Alkohol gelöst und zu der Lösung allmählich 10 Volumenteile Wasser und nach längerem Stehen abermals 10—15 Volumenteile Wasser zugesetzt. Nach einstündigem Stehen wird filtriert und der Niederschlag mit 90 ⁰/₀igem Alkohol gewaschen.

Diese Reinigung ist etwas umständlich, liefert aber gut brauchbare Resultate, wie nachstehendes Beispiel zeigt:

Cholesteringehalt in Eierspaghetti (hergest. mit 30 g Volleipulver pro kg Dunst):

gravimetrisch nach Lebensmittelbuch	= 132 mg ⁰ / ₀
gravimetrisch nach der Umfällung nach <i>Grün</i>	= 86 mg ⁰ / ₀
kolorimetrisch nach <i>Riffart und Keller</i>	= 87 mg ⁰ / ₀

Nach der Lebensmittelbuchmethode findet man, wie mehrfach erwähnt, einen viel zu hohen Wert. Der nach erfolgter Reinigung nach *Grün* gefundene Cholesteringehalt stimmt dagegen gut mit dem kolorimetrisch ermittelten Wert überein.

Riffart und *Keller* verwenden bei ihrer Mikromethode einen auffallend grossen Digitoninüberschuss (10fache Menge des vorhandenen Cholesterins). Sie arbeiten jedoch unter andern Bedingungen, indem sie das Reaktionsgemisch zur Trockne verdampfen und den Digitoninüberschuss durch kochendes Wasser entfernen.

Es war nun naheliegend, die von *Riffart* und *Keller* angewandte Arbeitsweise auf die gravimetrische Cholesterinbestimmung mit etwas grösseren Sterinmengen zu übertragen. Bisher galt allerdings die Anwendung von heissem Wasser zur Entfernung von überschüssigem Digitonin als untauglich, da man Verluste an Digitoninsterid befürchtete. Nach einer Angabe im Handbuch¹⁰⁾ sollen nach Versuchen von *Müller*¹¹⁾ durch 100 cm³ siedendes Wasser 0,6 mg Digitonincholesterid in Lösung gehen. Obwohl *Riffart* und *Keller* sich zu diesen Löslichkeitsverhältnissen nicht äussern, ist auf Grund ihrer sorgfältig durchgeführten Kontrollbestimmungen bewiesen, dass dadurch keine nennenswerten Fehler entstehen können.

Modellversuche zur eigenen gravimetrischen Methode

In Anlehnung an die Arbeitsweise von *Riffart* und *Keller* führten wir verschiedene Modellversuche nach der am Schluss dieser Arbeit angegebenen Methodik durch. Dabei wurde die Einwaage erhöht, so dass Cholesterinmengen zwischen 5 und 20 mg zur Anwendung gelangen und das Gewicht des Niederschlages mit genügender Genauigkeit auf der gewöhnlichen Analysenwaage bestimmt werden kann. Eine kleine Abänderung wurde noch am Reagens angebracht. Statt wie *Riffart* und *Keller* eine 0,5 %ige Digitoninlösung zu benutzen, füllten wir mit einer frisch bereiteten 1 %igen Digitoninlösung, wodurch das Volumen der zu verdampfenden Flüssigkeit reduziert werden konnte.

Zum Abfiltrieren des Steridniederschlages werden nach Vorschriften des Lebensmittelbuches, sowie nach *Terrier*, *Riffart* und *Keller* Glassintertiegel empfohlen, während das Handbuch auch Wattefilter empfiehlt. Das Reinigen der Glassintertiegel ist meistens eine etwas umständliche Sache, und die Wattefilter haben den Nachteil, dass getrocknete Watte ziemlich hygroskopisch ist und daher während des Wägens Feuchtigkeit aufnimmt. Aus diesen Gründen haben wir uns für den bewährten Goohtiegel mit Asbestfüllung entschieden, der sich für diesen Zweck gut eignet.

a) Modellversuche mit reinem Cholesterin ohne Fett

Wechselnde Mengen reinen Cholesterins wurden abgewogen, in 5 cm³ Aceton gelöst, mit 10 cm³ 1 %iger Digitoninlösung versetzt und, wie im Abschnitt Me-

Tabelle 2
Cholesterinbestimmungen in Eikonserven und Teigwaren
nach verschiedenen Methoden

Nr.	Bezeichnung	Kolorimetrisch nach <i>Riffart</i> und <i>Keller</i>	Gravimetrisch nach der neuen Methode
1	Trockenvollei aus französischen Schaleneiern, selbst hergestellt	1,76 ‰	1,72 ‰
		1,78 ‰	1,70 ‰
		1,73 ‰	1,72 ‰
2	Chinesisches Trockeneigelb des Handels	2,77 ‰	2,81 ‰
		2,73 ‰	2,82 ‰
		mg ‰	mg ‰
3	Selbst hergestellte Eierteigwaren (2 Eier)	71	78
4	Selbst hergestellte Eierteigwaren (4 Eier)	119	118
			122
5	Selbst hergestellte Eierteigwaren (8 Eier)	215	212
		217	
6	Schnäggli Frischeierware	103,8	102,4
		103,2	103,2
7	Schnäggli Frischeierware	100,0	100,2
8	Frischeiernudeln	103	98
9	Eiernudeln	112	109
10	Eierhörnli	81	82
11	Eierhörnli	96	99
12	Eierhörnli	106	110
13	Eierhörnli	96	97
14	Eierspaghetti	94	89
15	Eierspaghetti	112	109
16	Spaghetti Wasserware aus Hartweizen- dunst	42	41
			40
17	Spezial-Hartweizengriess	32	32
			31

thodik beschrieben, weiter verarbeitet. Dabei ergaben sich folgende Resultate, welche durchwegs als gut zu bezeichnen sind:

	Angewandte Menge	Gefundene Menge
1.	17,2 mg	17,0 mg
2.	10,0 mg	9,8 mg
3.	12,0 mg	12,5 mg

b) Modellversuche mit Cholesterin und Fettsäuren

Fett aus Eigelbpulver wurde verseift, das Unverseifbare entfernt und hernach die Fettsäuren isoliert. Von diesen reinen sterinfreien Fettsäuren wurden ca. 0,3 g eingewogen und bekannte Mengen Cholesterin zugesetzt.

	Angewandte Menge Fettsäuren	Angewandte Menge Cholesterin	Gefundene Menge Cholesterin
1.	0,30 g	9,1 mg	9,7 mg
2.	0,30 g	10,2 mg	10,3 mg
3.	0,31 g	12,1 mg	12,1 mg
4.	0,30 g	15,6 mg	15,9 mg

Auch bei diesen Modellversuchen wurden gute Resultate erhalten.

c) Analyse von Eikonserven und Eierteigwaren

Zum Schluss wurde der Cholesteringehalt von Eikonserven und verschiedenen selbst hergestellten Eierteigwaren, sowie von Eierteigwaren des Handels nach der modifizierten gravimetrischen Methode bestimmt. Zur Kontrolle wurden in allen Fällen die Cholesterinbestimmungen auch nach der bewährten, kolorimetrischen Methode von *Riffart* und *Keller* durchgeführt. Wie aus den Resultaten der Tabelle 2 ersichtlich ist, wurde durchwegs eine gute Übereinstimmung der Werte erzielt, womit die Brauchbarkeit der neuen gravimetrischen Methode bewiesen sein dürfte.

Methodik

Reagens: frisch bereitete 1,0 %ige Lösung von Digitonin in warmem 80 %igem Alkohol.
 $1 \text{ cm}^3 = 10 \text{ mg}$ Digitonin
 (auf 1 mg Cholesterin sind mindestens $0,5 \text{ cm}^3$, höchstens 1 cm^3 Digitoninlösung anzuwenden).

Fettgewinnung. Die Gewinnung des Fettes erfolgt entweder durch 6stündige Extraktion mit Äther nach *Riffart* und *Keller* (loc. cit.) oder nach *Hadorn* und *Jungkunz*¹²⁾ durch Extraktion mit Alkohol (95 %)-Benzol 1:1, und zwar in der Weise, dass, wie früher angegeben, das Faltenfilter mit Inhalt eine Stunde in die siedende Extraktionsflüssigkeit eingetaucht und hernach eine weitere Stunde im oberen Teil des Extraktionsapparates extrahiert wird. Diese zuletzt beschriebene Extraktion ergibt die Gesamtlipoide.

Sterinbestimmung. Das aus 10 g Teigwaren oder 0,3—0,5 g Trockeneipulver isolierte Fett (Alkohol-Benzol- oder Äther-Extrakt) wird zur Entfernung des Lecithins in 5 cm^3 Aceton gelöst und dann durch ein mit Asbest beschicktes *Allihn'sches* Röhrchen an der Wasserstrahlpumpe filtriert und ausgewaschen. Noch besser geht man von den Fettsäuren aus. Dadurch wird in allen Fällen das gesamte (freies und gebundenes) Cholesterin erhalten. Die betr. Fettsäuremenge aus 10 g Eierteigware oder 0,3—0,5 g Eipulver löst man in einem weithalsigen Stehkölbchen in 5 cm^3 Aceton und gibt die erforderliche Menge Digitoninlösung zu (in der Regel 10 cm^3). Hierauf dampft man bei schräg gestelltem Kölbchen auf einem kochenden Wasserbad zur Trockne ein. Dann wird der Rückstand mit 50 cm^3 heissem Wasser aufgenommen, der Niederschlag mit einem Glasstab gut

aufgerührt, zum Sieden erhitzt und 2—3 Minuten unter Umrühren gekocht, um das überschüssige Digitonin zu lösen. Alsdann lässt man auf ca. 60° abkühlen, versetzt mit 25 cm³ Aceton (techn.) und erwärmt nochmals kurze Zeit bis zum beginnenden Sieden. Dadurch wird der koloidale Zustand etwas behoben und das Filtrieren erleichtert. Man filtriert sodann unter schwachem Saugen durch einen mit Asbest beschickten, gewogenen Goochtiiegel den grössten Teil des heissen, trüben Gemisches ab. Wenn ca. 40 cm³ abfiltriert sind, gibt man 20—30 cm³ Aceton ins Kölbchen und mischt gut durch; dabei lösen sich die Lipoide weitgehend, und die Filtration geht leicht vonstatten. Hernach wird mit 8 cm³ Aceton nachgespült, dann schliesslich portionenweise mit je 5 cm³ Äther, 5 cm³ Chloroform und 8 cm³ Äther ausgewaschen, wobei man zunächst vor jeder Waschung das Saugen unterbricht. Dabei ist zu beachten, dass eventuelle Fettreste, welche sich am Tiegelrand angesetzt haben, ebenfalls gelöst werden. Der aussen sorgfältig abgewischte Tiegel wird schliesslich im Trockenschrank bei 100—105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann die Digitonide gewogen.

Durch Multiplikation des Digitonids mit 0,243 erhält man die vorhandene Sterinmenge (Cholesterin oder Phytosterin).

Zusammenfassung

1. Die gravimetrische Digitoninmethode des Lebensmittelbuches zur Bestimmung der Sterine liefert unzuverlässige, meist viel zu hohe Resultate. Als Ursache kommt überschüssiges Digitonin in Frage, welches mit dem Sterin-Digitonid ausfällt und beim Auswaschen nicht mehr gelöst wird.
2. Es wird eine neue, etwas modifizierte, gravimetrische Methode beschrieben, welche sich an die Mikromethode von *Riffart* und *Keller* anlehnt. Das Reaktionsgemisch wird dabei auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, dann mit kochendem Wasser aufgenommen und filtriert, wobei der Digitoninüberschuss vollständig entfernt wird.
3. Die Brauchbarkeit der Methode wird durch verschiedene Modellversuche, sowie durch zahlreiche Kontrollbestimmungen nach der kolorimetrischen Methode von *Riffart* und *Keller* bewiesen.

Résumé

1. La méthode du Manuel pour le dosage gravimétrique des stérines, au moyen de digitonine, donne des valeurs inexactes et le plus souvent trop élevées. Ceci est dû à l'excès de digitonine utilisé, qui précipite avec la combinaison stérine-digitonine et ne s'en laisse plus éliminer par lavage.
2. On décrit une méthode gravimétrique, légèrement modifiée, basée sur la méthode microchimique de *Riffart* et *Keller*. Le mélange réactionnel est évaporé à sec, au bain-marie, repris par de l'eau bouillante et filtré, d'où résulte l'élimination totale de l'excès de digitonine.
3. Divers essais faits avec des mélanges-types ainsi que de nombreux dosages de contrôle, effectués selon la méthode colorimétrique de *Riffart* et *Keller*, ont démontré l'applicabilité de cette méthode.

Literatur

- 1) Schweiz. Lebensmittelbuch 4. Aufl. S.141, Verlag Zimmermann & Co., Bern (1937).
- 2) *A. Windaus*, Ber. **41**, 2558 (1908).
- 3) *J. Terrier*, diese Mitt. **28**, 184 (1937).
- 4) *H. Riffart* und *H. Keller*, Z.U.L. **68**, 114 (1934).
- 5) *H. Hadorn* und *R. Jungkunz*, diese Mitt. **40**, 416 (1949).
- 6) *J. Tillmans*, *H. Riffart* und *A. Kühn*, Z.U.L. **60**, 361 (1930).
- 7) Internat. Fettkommission, Fette und Seifen **48**, 536 (1941).
- 8) *H. Riffart* und *H. Keller*, Z.U.L. **68**, 116 (1934).
- 9) *A. Grün*, Analyse der Fette und Wachse, Bd. I S. 262 (1925), Verlag J. Springer, Berlin.
- 10) Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. IV, S. 253 (1939), Verlag Julius Springer, Berlin.
- 11) *J. H. Müller*, J. Biol. Chem. **30**, 39 (1917).
- 12) *H. Hadorn* und *R. Jungkunz*, Z.U.L. **93**, 277 (1951).

Die quantitative Tryptophanbestimmung im lichtelektrischen Kolorimeter

Von *M. Staub* und *H. Bosshardt*

(Mitteilung aus dem kantonalen Laboratorium Zürich)

Nach der bekannten Reaktion von *Adamkiewicz*¹⁾ geben Proteine mit Eisessig und Schwefelsäure beim Erhitzen eine rote bis violette Färbung. Später konnten dann *Hopkins* und *Cole*²⁾ zeigen, dass die Reaktion nicht auf den Eisessig, sondern auf dessen Gehalt an Glyoxylsäure zurückzuführen und spezifisch für die Aminosäure Tryptophan ist. *Cary*³⁾ entwickelte den Nachweis zu einer quantitativen Bestimmungsmethode, indem er die zu prüfenden Lösungen mit dem Glyoxylsäurereagens von *Hopkins* und *Cole* versetzte und sie mit Tryptophanlösungen bekannter Stärke kolorimetrisch verglich.

Wir überprüften zunächst die Behauptung, ob wirklich Glyoxylsäure und nicht Eisessig, der meist etwas Glyoxylsäure enthält, für die Farbreaktion mit Tryptophan verantwortlich sei. Nachher untersuchten wir, ob die Farbreaktion das Beer-Lambertsche Gesetz erfülle. Diese Bedingung muss erfüllt sein, wenn man eine quantitative Bestimmung im Kolorimeter durchführen will.

Versuchsteil

Darstellung von Tryptophan

Da Tryptophan im Handel sehr teuer ist, empfiehlt sich dessen Darstellung aus Casein nach der Vorschrift in *Beilsteins* Handbuch der organ. Chemie⁴⁾.

Herstellung von chemisch reiner Essigsäure

Man lässt Eisessig des Handels einige Tage über Chromsäure stehen. Darauf wird abdestilliert. Das Destillat wird nochmals einige Tage über Chromsäure